

~~158 21 7227, 878~~

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

positive electrode.
apparently Li neg. elec.

$A_x M_y S_z$

± 0.5

⑪ N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 493 607

A 4,6,10

A2

**DEMANDE
DE CERTIFICAT D'ADDITION**

⑫

N° 80 23197

Se référant : au brevet d'invention n° 78 08 662 du 24 mars 1978.

⑤④

Générateur au lithium.

⑤①

Classification internationale (Int. Cl.³). H 01 M 6/16.

②②

Date de dépôt 30 octobre 1980.

③③ ③② ③①

Priorité revendiquée :

④①

Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 18 du 7-5-1982.

⑦①

Déposant : Société anonyme dite : COMPAGNIE GENERALE D'ELECTRICITE, résidant en
France.

⑦②

Invention de : Raymond Brec, Alain Dugast et Alain Le Mehaute.

⑦③

Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④

Mandataire : Pierre Belloc, SOSPI,
14-16, rue de la Baume, 75008 Paris.

Certificat(s) d'addition antérieur(s) : 1^{er}, n° 80 08 385.

Générateur au lithium

On a décrit au brevet principal un générateur électrochimique comportant une électrode positive et une électrode négative en contact avec un électrolyte liquide, caractérisé par le fait que ladite élec-
 5 trode positive comporte un composé actif de formule générale $A_x M_y S_z$ dans laquelle A est un métal alcalin notamment le lithium, le sodium ou le potassium, M est un métal de transition notamment le fer, le cuivre, le plomb ou le nickel, S est du soufre ou du selenium, x étant compris entre 0 et 2, y étant compris entre 1 et 2 et z étant
 10 compris entre 1 et 4.

En poursuivant l'étude systématique de tels composés actifs, la Demanderesse a constaté que l'on peut également mettre en oeuvre le cobalt.

Elle a en outre en particulier constaté que des composés du
 15 type $Li_x MS_2$ et $Li_x MS_{1,5}$ et notamment $Li_2 MS_2$ et $Li_2 MS_{1,5}$ préparés conformément à la présente addition présentaient des propriétés électrochimiques particulièrement intéressantes, notamment une capacité élevée et stable même après un nombre élevé de cycles charge/décharge, ainsi qu'une remarquable réversibilité.

20 M représente notamment le nickel, le cobalt, le cuivre.

La toporéduction d'une telle structure s'effectue par intercalation d'ions alcalins dans les divers sites disponibles (octaédriques et/ou tétraédriques), des structures synthétisées.

La Demanderesse a pu établir que la structure de ces composés,
 25 est lamellaire.

L'invention a donc pour objet un générateur électrochimique comportant une électrode positive, une électrode négative en contact avec un électrolyte liquide selon la revendication 1 du brevet principal, ladite électrode positive comportant un composé actif de formule
 30 générale $A_x M_y S_z$ dans laquelle A est un métal alcalin notamment le lithium, le sodium ou le potassium, M est un métal de transition S est du soufre ou du selenium, x étant compris entre 0 et 2, y étant compris entre 1 et 2, et z étant compris entre 1 et 4, caractérisé par le fait que ledit composé actif correspond à la formule $Li_x MS_2$
 35 ou $Li_x MS_{1,5}$, M étant choisi parmi le nickel, le cobalt et le cuivre.

- 2 -

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description qui suit donnée à titre d'exemple purement illustratif mais nullement limitatif en référence aux dessins et diagrammes annexés dans lesquels :

5 La figure 1 représente un générateur du type "bouton" selon l'invention.

Les figures 2 et 3 sont des diagrammes représentant les performances électriques de générateurs selon l'invention.

De tels composés sont préparés conformément au processus suivant :

10 On réalise un mélange de sulfure de lithium Li_2S et de 1 ou 2 moles de sulfure MS. Ce mélange est introduit dans une ampoule que l'on scelle sous vide et que l'on chauffe à une température de l'ordre de 700 à 1000°C pouvant être maintenue jusqu'à 3 semaines environ. On a obtenu ainsi le composé Li_2MS_2 ou $\text{Li}_2\text{MS}_{1,5}$ qu'on peut
15 utiliser tel quel ou après oxydation soit par voie chimique soit par voie électrochimique pour obtenir Li_xMS_2 ou $\text{Li}_x\text{MS}_{1,5}$.

M est choisi parmi le nickel, le cobalt et le cuivre.

La voie chimique consiste à effectuer la topoxydation par une solution d'iode dans l'acétonitrile.

20 La voie électrochimique consiste par exemple à effectuer la topoxydation dans un électrolyte tel que le dioxolanne renfermant en solution du perchlorate de lithium.

Le composé de départ Li_2S est obtenu par réaction à chaud entre un courant de sulfure de carbone et le carbonate de lithium à une
25 température de l'ordre de 500°C.

Conformément au brevet principal de tels composés peuvent être mis en oeuvre dans des générateurs à électrode négative de lithium comme il va être rappelé dans ce qui suit.

L'électrode positive

30 Elle comporte donc ledit composé Li_xMS_2 ou $\text{Li}_x\text{MS}_{1,5}$. En outre, elle peut comporter d'autres matériaux nécessaires pour assurer une bonne conductivité électronique ou un bon contact avec le collecteur, à savoir du carbone, du graphite, du cuivre, du nickel, du fer ou un élément de transition.

L'électrode négative

Elle comporte un métal alcalin notamment le lithium.

Le collecteur devra être confectionné en un matériau à faible corrosion au potentiel de cette électrode.

- 5 A titre d'exemple on pourra utiliser comme collecteur un élément des colonnes IVb, Vb, VIb, VIIb, VIII de la classification périodique, ainsi que du cuivre, de l'argent, du zinc, de l'aluminium ou un quelconque de leurs alliages.

L'électrolyte

- 10 Il comporte un solvant organique stable vis-à-vis de l'électrode positive et de l'électrode négative, dans lequel se trouve en solution un sel de métal alcalin.

- 15 Plus précisément, ledit solvant peut être choisi parmi le carbonat de propylène, le dioxolanne, le diméthoxyéthane, le nitrométhane, le tétrahydrofuranne, généralement les éthers cycliques, ou des éthers linéaires solides ou polymérisés.

Le sel alcalin peut être choisi parmi les perchlorates, les hexafluoroborates, les hexafluoroarséniates, les nitrates, les sulfates les méthylchlorosulfonates et autres.

- 20 L'électrolyte peut également être un polymère tel que le polyoxyéthylène dans lequel on a dissous 40% en poids de LiClO_4 , ou un sel fondu, notamment un mélange de LiCl/KCl fondant à 450°C .

- 25 On va donner maintenant en référence à la figure 1 un mode de réalisation pratique d'un générateur électrochimique selon l'invention, du type "bouton".

Sur la figure 1, on a représenté en 1 la masse active positive, en 2 la masse active négative, et en 3 un séparateur poreux imprégné d'électrolyte. Les références 4 et 5 désignent respectivement les collecteurs positif et négatif en forme de coupelles.

- 30 La masse active positive 1 en l'occurrence Li_xMS_2 est comprimée dans la coupelle 4 et cela en atmosphère d'azote sec.

- 35 La masse active négative 2 en l'occurrence du lithium dont la capacité est voisine de 150 mAh/cm^2 est comprimée sous argon dans la coupelle 5. Le séparateur 3 est du type cellulosique et il est imprégné d'électrolyte.

On va donner maintenant quelques exemples concrets selon l'inven-

- 4 -

tion.

1er EXEMPLE

On mélange dans une ampoule 1 mole de Li_2S et 1 mole de NiS . Cette ampoule est scellée sous vide. En fin de réaction conduite
5 à une température de 790°C durant 3 semaines on obtient environ 6g de Li_2NiS_2 . L'étude cristallographique du composé obtenu révèle que son spectre aux rayons X diffère de ceux de NiS et de NiS_2 d'où son originalité.

Ces spectres sont donnés dans le tableau ci-dessous.

- 5 -

| | NiS | | Li ₂ NiS ₂ | | NiS ₂ |
|----|------------|--|----------------------------------|--|------------------|
| | 4,766 (F) | | 3,306 (TF) | | 3,27 (f) |
| | | | 2,986 (F) | | 2,83 (TF) |
| 5 | 2,942 (m) | | 2,860 (m) | | 2,54 (m) |
| | | | 2,692 (f) | | 2,32 (m) |
| | 2,842 (tf) | | 2,605 (f) | | 2,00 (m) |
| | | | 2,440 (f) | | 1,892 (tf) |
| | 2,773 (TF) | | 2,238 (tf) | | 1,707 (F) |
| | | | 2,028 (F) | | 1,634 (f) |
| 10 | 2,696 (f) | | 1,996 (TF) | | 1,570 (f) |
| | | | 1,872 (f) | | 1,514 (f) |
| | 2,506 (TF) | | 1,826 (tf) | | 1,375 (tf) |
| | | | 1,765 (tf) | | 1,336 (tf) |
| | 2,396 (f) | | 1,726 (TF) | | 1,304 (f) |
| 15 | | | 1,655 (f) | | 1,208 (f) |
| | 2,225 (TF) | | 1,635 (f) | | 1,158 (f) |
| | | | 1,536 (f) | | 1,133 (tf) |
| | 2,092 (Tf) | | 1,494 (f) | | 1,113 (tf) |
| | | | 1,452 (tf) | | 1,061 (f) |
| 20 | 1,955 (tf) | | 1,436 (m) | | 1,053 (f) |
| | | | 1,345 (f) | | |
| | 1,903 (tf) | | 1,316 (m) | | 1,035 (f) |
| | | | 1,306 (m) | | 1,003 (f) |
| | 1,861 (TF) | | 1,284 (f) | | 0,956 (tf) |
| 25 | | | 1,227 (tf) | | |
| | 1,812 (F) | | 1,171 (m) | | |
| | | | 1,088 (tf) | | |
| | 1,734 (F) | | 1,129 (f) | | |
| | | | 1,104 (m) | | |
| 30 | 1,687 (tf) | | 1,053 (m) | | |
| | | | 1,034 (f) | | |
| | 1,652 (tf) | | 1,007 (f) | | |
| | | | 0,990 (f) | | |
| | 1,630 (m) | | 0,964 (f) | | |
| 35 | | | 0,951 (f) | | |

- 6 -

| | | | | |
|---|-------|-----|-------|-----|
| | 1,595 | (m) | 0,903 | (f) |
| | | | 0,871 | (f) |
| | 1,544 | (m) | 0,861 | (f) |
| | | | 0,855 | (f) |
| 5 | | | 0,825 | (f) |
| | | | 0,817 | (f) |
| | | | 0,800 | (f) |

Dans ce tableau, f signifie une intensité faible

| | | | | | |
|----|----|---|---|---|-------------|
| | tf | " | " | " | très faible |
| 10 | m | " | " | " | moyenne |
| | F | " | " | " | forte |
| | TF | " | " | " | très forte |

Le composé Li_2NiS_2 ainsi synthétisé peut être oxydé en Li_xNiS_2 , au moyen d'une solution d'iode dans l'acétonitrile par exemple.

15 2ème EXEMPLE

On a réalisé des générateurs du type bouton tels que décrits ci-dessus, la matière active positive comportant le composé Li_xNiS_2 sous une épaisseur de 1,6mm et une surface de $0,78\text{cm}^2$. L'électrode négative est une feuille de lithium de 1mm d'épaisseur. L'électrolyte est du dioxolanne renfermant du LiClO_4 en concentration bimolaire, la capacité étant de 72 mAh.

La courbe représentée figure 2 donne le potentiel en circuit ouvert E en volts pour des composés Li_xNiS_2 en fonction de x

3ème EXEMPLE

25 On a synthétisé le composé $\text{Li}_2\text{CuS}_{1,5}$ en mélangeant 2 moles de Li_2S et 1 mole de CuS et en portant le mélange à une température de 800°C . Le tableau ci-dessous donne le spectre de poudre aux rayons X de ce composé comparé aux spectres de poudre de CuS et de Cu_2S .

30 On observe également que les spectres sont distincts, ce qui corrobore l'originalité du composé.

2493607

- 7 -

| Cu ₂ S | | Li ₂ Cu S _{1,5} | | Cu S | |
|-------------------|----|-------------------------------------|------|-------|---------|
| d (Å) | | d (Å) | | d (Å) | |
| | | | | tf | 8,18 |
| 5 | | m | 6,32 | | |
| | | f | 5,04 | | |
| | | f | 4,46 | | |
| | tf | 4,24 | tf | 4,17 | |
| | f | 3,73 | | | |
| 10 | f | 3,59 | | | |
| | tf | 3,41 | | | |
| | f | 3,27 | F | 3,281 | f 3,285 |
| | m | 2,18 | | m | 3,22 |
| | m | 3,15 | tf | 3,15 | |
| 15 | f | 3,05 | | F | 3,05 |
| | m | 2,94 | f | 2,96 | |
| | f | 2,87 | f | 2,81 | TF 2,81 |
| | f | 2,75 | | | |
| | m | 2,72 | | F | 2,72 |
| 20 | f | 2,66 | f | 2,67 | |
| | f | 2,61 | tf | 2,62 | |
| | f | 2,55 | tf | 2,55 | |
| | m | 2,52 | | | |
| | m | 2,47 | f | 2,46 | |
| 25 | F | 2,40 | | | |
| | m | 2,33 | | tf | 2,32 |
| | f | 2,94 | tf | 2,27 | |
| | m | 2,21 | tf | 2,22 | |
| | | | m | 2,15 | |
| 30 | tf | 2,09 | tf | 2,10 | tf 2,10 |
| | | | m | 2,04 | tf 2,04 |
| | f | 2,00 | TF | 1,99 | |
| | TF | 1,98 | | | |
| | m | 1,95 | | | |
| 35 | f | 1,91 | tf | 1,92 | f 1,90 |

- 8 -

| | | | | | | |
|----|----|------|----|------|----|------|
| | f | 1,89 | | | F | 1,89 |
| | F | 1,88 | | | | |
| | f | 1,80 | | | | |
| | f | 1,79 | f | 1,77 | | |
| 5 | m | 1,70 | m | 1,70 | m | 1,74 |
| | F | 1,65 | f | 1,65 | | |
| | tf | 1,63 | | | tf | 1,63 |
| | | | | | tf | 1,61 |
| | | | | | f | 1,57 |
| 10 | f | 1,53 | f | 1,53 | m | 1,55 |
| | | | f | 1,48 | tf | 1,46 |
| | | | m | 1,41 | tf | 1,39 |
| | tf | 1,36 | tf | 1,36 | tf | 1,35 |
| | | | f | 1,33 | tf | 1,34 |
| 15 | f | 1,29 | f | 1,30 | tf | 1,28 |

La courbe représentée figure 3 donne le potentiel en circuit ouvert E en volts en fonction de x pour des composés $\text{Li}_x\text{CuS}_{1,5}$ montés dans des générateurs du type de celui décrit au 2ème exemple.

4ème EXEMPLE

- 20 On a synthétisé le composé Li_2CoS_2 .
 le tableau ci-dessous donne le spectre de poudre aux rayons X de ce composé comparé aux spectres de poudre de $\text{CoS}_{1,035}$ et CoS_2 .
 On observe également dans ce cas que les spectres sont distincts.

2493607

- 9 -

| CoS _{1,035} | | | Li ₂ CoS ₂ | | CoS ₂ | |
|----------------------|----|------|----------------------------------|------|------------------|------|
| | | | d (Å) | | | |
| 5 | | | tf | 5,72 | | |
| | | | tf | 4,64 | | |
| | | | F | 3,29 | tf | 3,20 |
| | f | 2,93 | f | 2,99 | | |
| 10 | | | f | 2,91 | | |
| | | | f | 2,85 | F | 2,77 |
| | f | 2,54 | f | 2,54 | | |
| | | | | | m | 2,48 |
| 15 | | | m | 2,26 | | |
| | | | tf | 2,27 | | |
| | | | m | 2,02 | | |
| | TF | 1,95 | m | 1,94 | m | 1,96 |
| | | | tf | 1,92 | | |
| | | | f | 1,75 | | |
| 20 | | | m | 1,72 | | |
| | m | 1,69 | f | 1,69 | TF | 1,67 |
| | | | tf | 1,65 | | |
| | | | | | tf | 1,60 |
| | | | | | f | 1,54 |
| | f | 1,50 | | | | |
| 25 | | | | | m | 1,48 |
| | tf | 1,47 | | | | |
| | f | 1,41 | f | 1,43 | | |
| | | | | | tf | 1,34 |
| | f | 1,41 | f | 1,43 | | |
| | | | | | tf | 1,34 |
| 30 | | | | | tf | 1,30 |
| | f | 1,30 | f | 1,31 | | |
| | f | 1,28 | f | 1,29 | | |
| | | | f | 1,27 | f | 1,27 |
| | | | tf | 1,24 | f | 1,24 |
| | tf | 1,20 | | | f | 1,21 |
| 35 | f | 1,19 | m | 1,17 | tf | 1,18 |
| | tf | 1,12 | | | tf | 1,11 |
| | tf | 1,11 | m | 1,10 | | |

- 10 -

| | | | | | | |
|---|---|------|----|------|----|------|
| | f | 1,08 | tf | 1,08 | tf | 1,09 |
| | | | | | TF | 1,06 |
| | | | tf | 1,04 | m | 1,03 |
| | F | 1,03 | f | 1,03 | | |
| 5 | F | 1,02 | f | 1,01 | f | 1,01 |

5ème EXEMPLE

Les masses actives précédentes ont été utilisées dans des générateurs à électrolyte fondu du type LiCl/KCl à 450°C.

Il a été constaté dans tous les cas une excellente réversibilité
 10 des générateurs qui fonctionnent tous entre 1,3 et 2,5 volts sous
 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

6ème EXEMPLE

La matière active est utilisée dans un générateur secondaire
 dont l'électrolyte est un polymère du type polyoxyéthylène dans
 15 lequel a été dissous 40% en poids de LiClO_4 .

Les performances sont comparables à celles des précédents exemples.

L'invention est applicable aux générateurs portatifs pour montres,
 pacemakers et autres.

Bien entendu l'invention n'est nullement limitée aux modes
 20 de réalisation décrits et représentés, mais elle en couvre au contraire
 toutes les variantes.

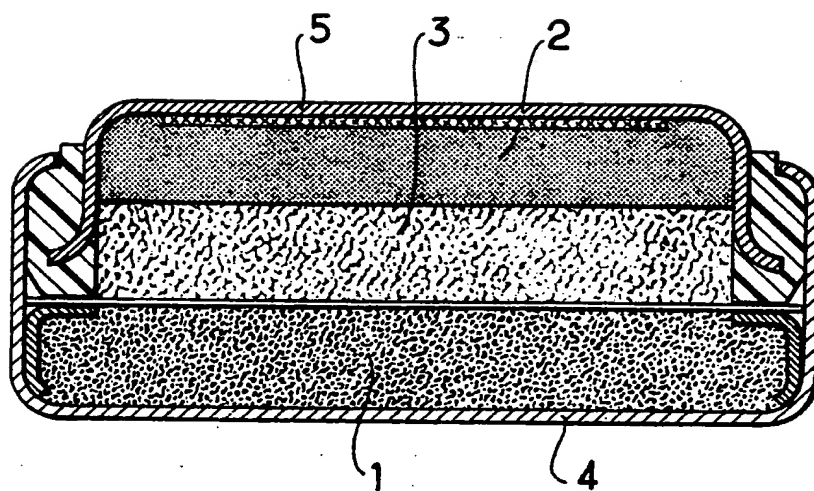
REVENDECATIONS

- 1/ Générateur électrochimique comportant une électrode positive, une électrode négative en contact avec un électrolyte liquide selon la revendication 1 du brevet principal, ladite électrode positive
- 5 comportant un composé actif de formule générale $A_x M_y S_z$ dans laquelle A est un métal alcalin notamment le lithium, le sodium ou le potassium, M est un métal de transition, S est du soufre ou du selenium, x étant compris entre 0 et 2, y étant compris entre 1 et 2, et z étant compris entre 1 et 4, caractérisé par le fait que ledit
- 10 composé actif répond à la formule $Li_x MS_2$ ou $Li_x MS_{1,5}$, M étant choisi parmi le nickel, le cobalt et le cuivre.
- 2/ Générateur selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit composé actif est $Li_2 CuS_{1,5}$ ou $Li_2 CoS_2$ ou $Li_2 NiS_2$.
- 3/ Générateur selon l'une des revendications précédentes caractérisé
- 15 par le fait que ladite électrode positive comporte en outre un corps choisi parmi le carbone, le graphite, le cuivre, le nickel, le fer et tout élément de transition de la classification périodique.
- 4/ Générateur selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite électrode négative comporte du lithium.
- 20 5/ Générateur selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit électrolyte comprend un solvant organique dans lequel est dissous un sel de lithium.
- 6/ Générateur selon la revendication 5, caractérisé par le fait que ledit solvant organique est choisi dans le groupe comportant
- 25 le carbonate de propylène, le dioxolanne, le diméthoxyéthane, le tétrahydrofuranne, les éthers cycliques, et les éthers linéaires polymérisés.
- 7/ Générateur selon la revendication 5, caractérisé par le fait que ledit sel est choisi dans le groupe comportant les perchlorates,
- 30 les hexafluoroborates, les hexafluoroarséniates, les nitrates, les sulfates, les méthylchlorosulfonates.
- 8/ Générateur selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit électrolyte comprend un polymère tel que le polyoxyéthylène comportant en solution du perchlorate de lithium à raison de 40%
- 35 en poids environ.
- 9/ Générateur selon la revendication 1, caractérisé par le fait

que ledit électrolyte comprend un mélange de chlorure de lithium et de chlorure de potassium à l'état fondu.

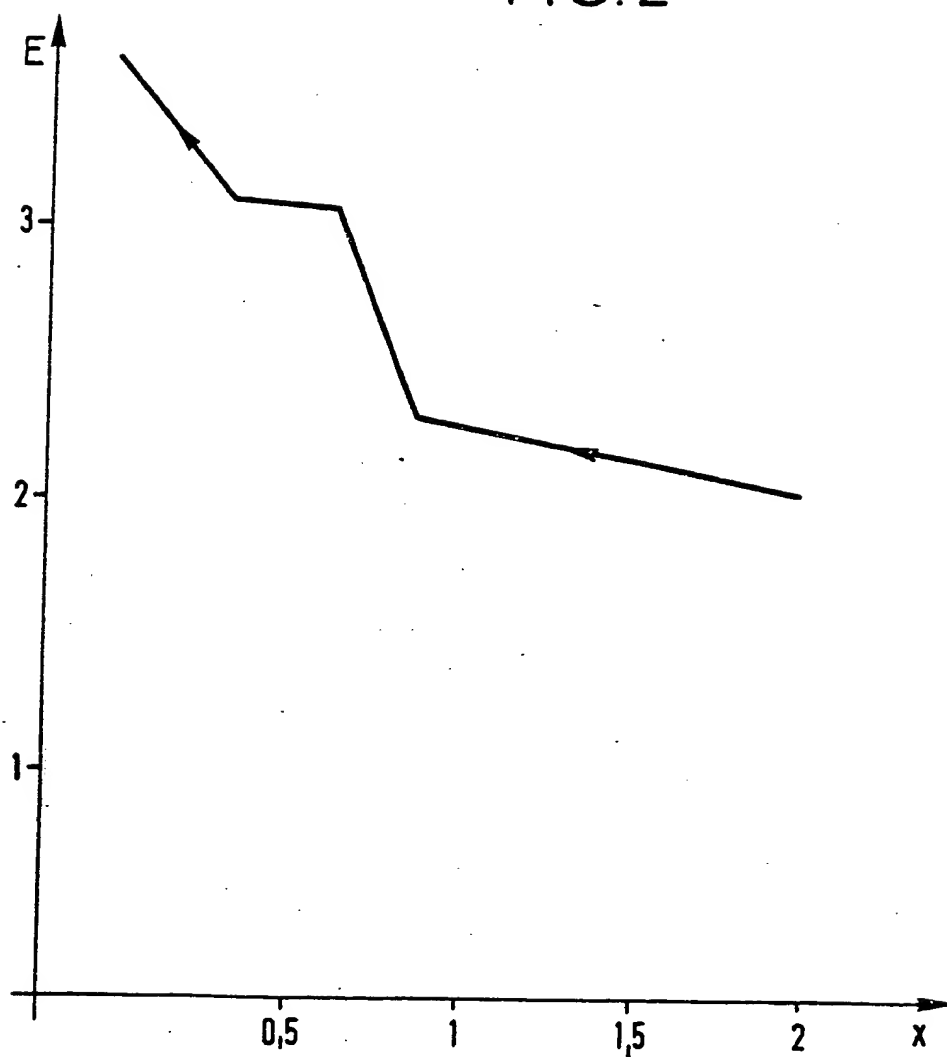
- 10/Procédé de fabrication de matière active positive pour générateur électrochimique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé
- 5 par le fait qu'on réalise un mélange de sulfure de lithium avec un sulfure dudit métal M, on chauffe ledit mélange en ampoule scellée et sous vide à une température de l'ordre de 700 à 1000°C pouvant être maintenue 3 semaines de manière à obtenir le composé Li_2MS_2 ou $\text{Li}_2\text{MS}_{1.5}$.
- 10 11/ Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait qu'on oxyde ensuite ledit composé de façon à obtenir un composé de formule Li_xMS_2 ou $\text{Li}_x\text{MS}_{1.5}$.
- 12/ Procédé selon la revendication 11, caractérisé par le fait que ladite oxydation est effectuée par voie chimique par une solution
- 15 d'iode dans l'acétonitrile.
- 13/ Procédé selon la revendication 11, caractérisé par le fait ladite oxydation est effectuée par voie électrochimique dans un électrolyte comportant une solution dans le dioxolanne de perchlorate de lithium.

FIG.1



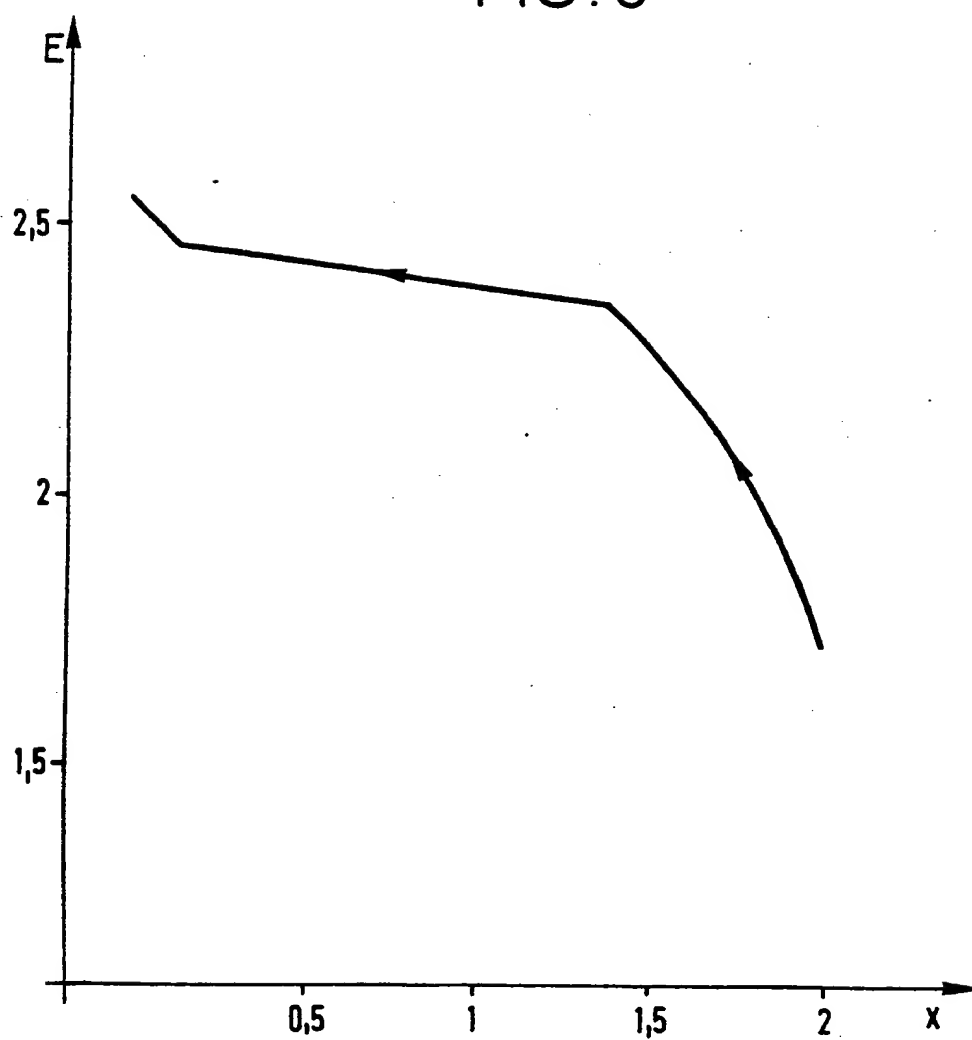
2/3

FIG. 2



3/3

FIG. 3



DERWENT-ACC-NO: 1982-50679E
DERWENT-WEEK: 198225
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Electrochemical generator with lithium transition metal sulphide - positive electrode, for use in portable articles, e.g. watches and pacemakers

INVENTOR: BREC, R; DUGAST, A ; LEMEHAUTE, A

PATENT-ASSIGNEE: CIE GEN ELECTRICITE SA[COGE]

PRIORITY-DATA: 1980FR-0023197 (October 30, 1980) , 1978FR-0008662 (March 24, 1978)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE |
|--------------|-------------|----------|
| PAGES | MAIN-IPC | |
| FR 2493607 A | May 7, 1982 | N/A |
| N/A | | 015 |

INT-CL_(IPC): H01M006/16

ABSTRACTED-PUB-NO: FR 2493607A

BASIC-ABSTRACT: The parent patent described on electrochemical generator comprising a positive electrode and a negative electrode in contact with a liq. electrolyte, the positive electrode comprising an active cpd. of formula $A_xM_yS_z$, where A is Li, Na or K, M is a transition metal, 5 is sulphur or selenium, x is 0-2, y is 1-2 and z is 1-4.

In the addn. the active cpd. is of formula $LixMS_2$ or $LixMS_{1.5}$, where M is Ni, Co or Cu. Pref. are $Li_2CuS_{1.5}$, Li_2CoS_2 and Li_2NiS_2 . Also claimed is a process for producing a positive active material for electrochemical generator, which comprises prepg. a mixt. of Li_2S with a sulphide of M, heating the mixt. in a sealed ampoule and under vacuum at 700-1000 deg.C for 3 weeks to give the cpd. Li_2MS_2 or $Li_2MS_{1.5}$.

The cpds. has high and stable capacity even after several

charge/discharge
cycles as well as good reversibility. They are used in portable
generators for
watches, pacemakers, etc.

TITLE-TERMS:

ELECTROCHEMICAL GENERATOR LITHIUM TRANSITION METAL SULPHIDE
POSITIVE ELECTRODE
PORTABLE ARTICLE WATCH PACEMAKER

DERWENT-CLASS: A85 E19 L03 X16

CPI-CODES: A12-E06; E35-A; E35-V; E35-W; L03-E02;

EPI-CODES: X16-A02;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

A103 A427 A428 A429 A940 C116 C540 C730 C801 C802

C803 C804 C805 C806 M411 M781 M903 Q030 Q130 Q454

R038 R043

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1526S

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0013 0231 1279 1581 1588 2739 2765 2857

Multipunch Codes: 013 028 04- 147 198 336 43& 60- 623 627 645 678
688 720